Zur

Kenntnis der Naphtazine.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

an der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

von

Aloys Junk
aus Ebersdorf (Schlesien).

Erlangen 1892.
Druck der Universitäts-Buchdruckerei von E. Th. Jacob.

Referent: Prof. Dr. Fischer.

Seinem teuren Pflegevater

Herrn Freirichtergutsbesitzer

Franz Monse

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet

vom

Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535708_0042

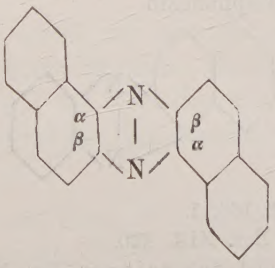
Geschichtlicher Teil.

Bei der Destillation von α-Nitronaphtalin mit gebranntem Kalk erhielt Laurent[1]) einen Körper, den er „Naphtase“ nannte.

Doerr[2]) erhielt nach ihm denselben Körper durch Destillation von Nitronaphtalin mit Zinkstaub, und Schichuzky[3]) durch Destillation von α-Naphtylamin mit Bleioxyd.

Klobukowski[4]) studierte den Körper näher und hielt ihn, gleich Doerr, für das damals noch unbekannte α-Azonaphtalin, eine Vermutung, die indessen von Nietzki und Goll, die das wahre α-Azonaphtalin darstellten, widerlegt wurde.

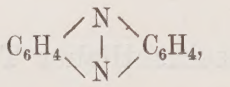
Einige Zeit später erhielt Witt[5]) gelegentlich seiner Untersuchungen über die Eurhodine, durch Einwirkung von β-Naphtochinon auf o-Naphtylendiamin einen Körper, der mit Laurents Naphtase völlig übereinstimmte und sich als ein Azin, und zwar, seiner Entstehungsweise zufolge, als das unsymmetrische α-β-Naphtazin



1) Laurent, Ann. chem. pharm. IX, 384. (Berichte XIX, 725.)
2) Doerr, Ber. III, 291. X, 772.
3) Schichuzky, Ber. VII, 1454.
4) Klobukowsky, Ber. X, 570.
5) Witt, Ber. XIX, 2793.

erwies, und erkannte in ihm gleichzeitig die Muttersubstanz der Eurhodine, die sich vom Naphtazin ableiten.

Dasselbe erwies sich hierbei als das Analogon des von Klaus[1]) durch Erhitzen von azobenzoësaurem Kalk erhaltenen Phenazins,



von ihm Azophenylen genannt.

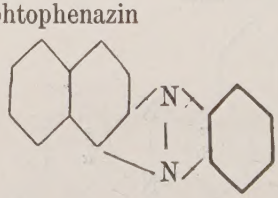
Bernthsen[2]) erhielt diesen Körper beim Durchleiten von Anilin durch glühende Röhren, ermittelte später mit Schweitzer[3]) seine Konstitution und erkannte in ihm die Stammsubstanz der Farbstoffe der Toluylenrot-Gruppe.

Merz und Ris[4]) stellten sodann durch Erhitzen von o-Toluylendiamin mit Brenzcatechin Methylphenazin dar, und Witt[5]), in analoger Weise, durch Erhitzen von o-Toluylendiamin mit β-Naphtol ein Methylnaphtophenazin.

Hinsberg[6]) erhielt durch Einwirkung von o-Chinonen auf o-Diketone eine ganze Reihe von Azinderivaten, speziell aus β-Naphtochinon und m. p. Toluylendiamin ein α-β-Tolunaphtazin.

Naphtophenazine erhielten ferner Witt[7]) durch Spaltung von sekundären Amidoazokörpern mit Säuren und Zincke und Lawson[8]) durch Spalten von Benzolazo-β-naphtylphenylamin.

Dasselbe Naphtophenazin



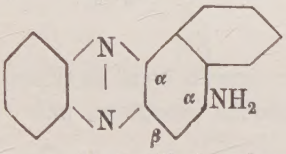
1) Klaus, Annal. 168, 1.
2) Bernthsen, Ber. XIX, 420.
3) Bernthsen und Schweitzer, Ber. XIX, 2605.
4) Merz und Ris, Ber. XIX, 726 und 2206.
5) Witt, Ber. XIX, 914.
6) Hinsberg, Annal. 237, 327—50.
7) Witt, Ber. XX, 571.
8) Zincke und Lawson, Ber. XX, 1169.

erhielten auch O. Fischer und E. Hepp[1]) aus β-Phenylnaphtylnitrosamin durch Einwirkung von alkoholischer Salzsäure.

Fr. Hauff[2]) erhielt durch Spaltung von β-Naphtylsemicarbazid mit Salzsäure das unsymmetrische α-β-Naphtazin-Witt.

O. Fischer und E. Hepp[3]) erhielten durch Oxydation von o-Phenylendiamin mit Eisenchlorid Diamidophenazin und daraus Amidophenazin und Phenazin.

Später erhielten sie[4]) durch Einwirkung von o-Phenylendiamin auf Amidoazokörper Phenazine. So aus o-Phenylendiamin mit Benzolazo-α-Naphtylamin ein α-Amido-α-Naphtophenazin,



und das schon oben erwähnte Naphtophenazin.

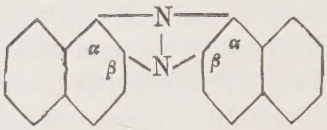
Ferner[5]) aus salzsaurem Amidoazobenzol und o-Phenylendiamin ein Diamidophenazin, und aus o-Amidophenol und salzsaurem Amidoazobenzol Triphendioxazin.

K. Eicker[6]) erhielt durch Einwirkung von Azofarbstoffen auf o-Phenylendiamin eine weitere Reihe von Amidonaphtophenazinen, speziell aus Benzolazo-α-aethylnapthtylamin mit o-Phenylendiamin und Benzolazo-α-Dimethylnaphtylamin.

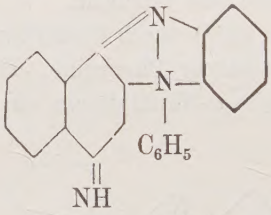
P. Mathes[7]) erhielt aus dem Benzolazo-α-β-Dinaphtylamin durch Spalten mit Salzsäure gleichfalls das Witt'sche, unsymmetrische, und aus dem Benzolazo-β-β-Dinaphtylamin durch gleiche Behandlung das symmetrische, α-β-Naptazin

---

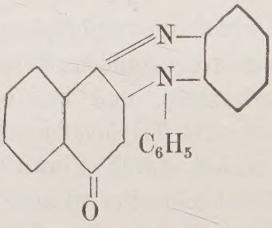
1) O. Fischer und Hepp, Ber. XX, 2473.
2) Fr. Hauff, Annal. 253, 28.
3) O. Fischer und Hepp, Ber. XXII, 355.
4) O. Fischer und Hepp, Ber. XXIII, 841.
5) O. Fischer und Hepp, Ber. XXIII, 2788.
6) K. Eicker, Ber. XXIII, 3803.
7) P. Mathes, Ber. XXIII, 1329, 1333.



Ferner erhielten O. Fischer und E. Hepp[1]) aus dem Benzolazo-α-Naphtylamin durch Erhitzen mit Anilin in alkoholischer Lösung unter Druck Rosindulin



Das Rosindulin wurde beim Erhitzen mit Salzsäure in Ammoniak und Rosindon gespalten, und



Rosindon

letzteres wiederum ging durch Destillation mit Zinkstaub in α-Naphtophenazin über. Desgleichen wurde aus Benzolindon Phenazin erhalten. Somit war bewiesen, dass die Azine die Stammsubstanzen der Induline sind. Schliesslich erhielten O. Fischer und Hepp[2]), analog der oben erwähnten Reaktion, durch Einwirkung von α-Nitroso-β-Naphtylamin auf α-Naphtylamin unter Zusatz seines salzsauren Salzes gleichfalls das Witt'sche Naphtazin.

Letztere Reaktion wurde im folgenden etwas näher studiert.

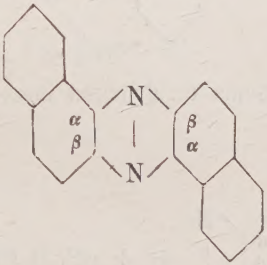
---

1) O. Fischer und Hepp, Annal. 256, 239. 266, 249.
2) O. Fischer und Hepp, Ann. 255, 147.

Theoretischer Teil.

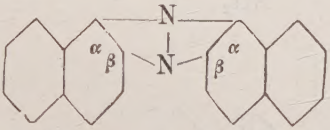
Der Theorie nach sind folgende Naphtazine möglich:

I. unsymmetrisches α-β-Naphtazin,



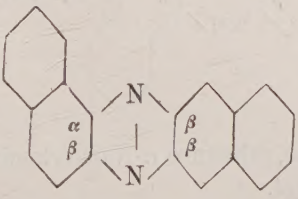
(Witt).

II. symmetrisches α-β-Naphtazin,



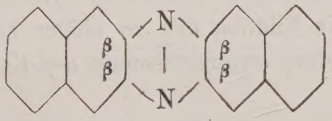
(Mathes).

III. α-β, β-β-Naphtazin,



(neu).

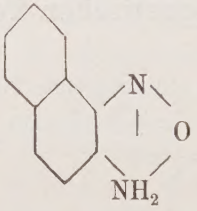
IV. β-β-Naphtazin,



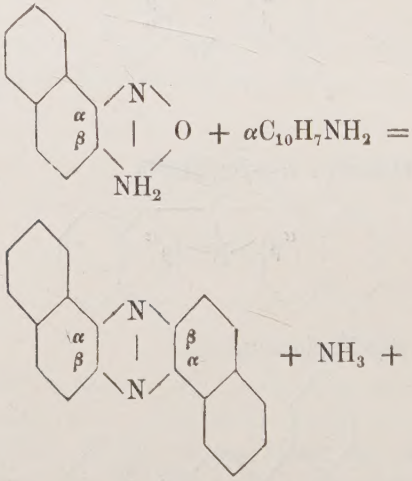
(unbekannt).

Lässt man nun nach dem Vorgange von O. Fischer und E. Hepp α-Nitroso-β-Naphtylamin auf α-Naphtylamin unter Zusatz seines salzsauren Salzes einwirken, so erhält

man unter Austritt von Wasser und Ammoniak das in obiger Tabelle mit I bezeichnete, bereits von O. N. Witt[1]) dargestellte, unsymmetrische α-β-Naphtazin, ein Vorgang, der sich, wenn das von Ilinsky[2]) dargestellte α-Nitroso-β-Naphtylamin die Konstitution hat:



durch folgendes Schema ausdrücken lässt:



Das beigefügte, salzsaure α-Naphtylamin dient als wasserentziehendes Mittel.

Tritt an Stelle des α- das β-Naphtylamin, so kann theoretisch sowohl die Bildung des in obiger Zusammenstellung mit II bezeichneten, symmetrischen α-β-Körpers, als auch

---

1) Witt, Ber. XIX, 2793.

2) Ilinsky, Ber. XVII, 391. O. Fischer und Hepp, Ber. XX, 2475.

die des mit III bezeichneten erfolgen. Die Bildung eines anderen Naphtazins ist theoretisch ausgeschlossen, da die Verkettung des zweiten Naphtalinkernes mit dem α-Nitroso-β-Naphtylamin unter Austritt der Amid-Gruppe erfolgt und diese sich in der β-Stellung befindet.

Der Versuch ergiebt nun in der Hauptsache die Bildung des α-β, β-β-Naphtazins, und daneben in sehr geringer Menge die des von P. Mathes[1]) bereits dargestellten, symmetrischen α-β-Körpers.

---

1) Paul Mathes, Ber. XXIII, 1315.

Experimenteller Teil.

Darstellung des unsymmetrischen, α-β-Naphtazins.

Es wurden 5 gr α-Nitroso-β-Naphtylamin mit 10 gr α-Naphtylamin und 5 gr seines salzsauren Salzes innig gemischt, und das Ganze in einem geräumigen Kolben auf dem Wasserbade erwärmt.

Nach kurzer Zeit tritt eine heftige Reaktion ein, unter dem Auftreten von Ammoniakdämpfen, und die Masse färbt sich tief dunkel. Sie wurde nach Beendigung der stürmischen Reaktion noch ca. 2 Stunden lang im Ölbade auf 120° erwärmt.

Zur Abscheidung und Reinigung des Naphtazins, die sich als schwierig und zeitraubend erwies, wurde verdünnte Natronlauge hinzugegeben und mehrere Stunden lang mit Wasserdampf destilliert, um unverändert gebliebenes α-Naphtylamin zu entfernen und das gebildete, salzsaure Salz des Naphtazins zu zersetzen.

Das so erhaltene, dunkelfarbige Produkt wurde zunächst wiederholt mit Alkohol ausgekocht, bis es eine helle Farbe angenommen hatte, und schliesslich durch langes Auslaugen mit Benzol im Extraktionsapparate umkrystallisiert.

Die völlige Reinigung wurde durch einen, dem Naphtazin anhaftenden, roten Körper, der ungefähr dieselbe Löslichkeit, wie jenes, besitzt sehr verzögert.

Nach mehrmaligem Umkrystallisieren in der angegebenen Weise zeigt die Substanz den auch von P. Mathes[1]) erhaltenen Schmelzpunkt von 283—284° und alle Eigenschaften des von Witt[2]) beschriebenen, unsymmetrischen α-β-Naph-

1) Paul Mathes, Ber. XXIII, 1315.
2) Witt, Ber. XIX, 2793.

tazins. Sie bildet orangengelbe, feine Nadeln, die unter starker Verkohlung sublimieren, in Alkohol und Äther so gut wie unlöslich, in Benzol und Toluol aber sehr schwer, und zwar mit grüner Fluorescenz, löslich sind. Von Eisessig wird es mit dunkelroter, von konzentrierter Schwefelsäure mit rein blauer Farbe gelöst.

Bei einer mit dem Körper vorgenommenen Analyse ergaben 0,1920 gr Substanz

0,6010 gr CO_2 und 0,0816 gr H_2O.

Berechnet für: $C_{20}H_{12}N_2$	Gefunden:
C 85,70%	85,36%
H 4,28%	4,72%.

Später wurde ein anderes Verfahren, das zwar bessere Ausbeute giebt, aber nicht schneller zum Ziele führt, eingeschlagen.

Die gepulverte und in dem oben angegebenen Verhältnis gemischte Masse wurde mit etwa 200 ccm absolutem Alkohol übergossen und mehrere Stunden lang am aufsteigenden Kühler gekocht.

Sie färbt sich nach kurzer Zeit tief dunkelrot und scheidet allmählich das salzsaure Salz des Naphtazins in dunkelroten Nadeln ab.

Dieselben wurden abfiltriert, wiederholt mit Äther gewaschen, um überschüssiges Naphtylamin zu entfernen, und mit Wasser digeriert, um das salzsaure Salz desselben fortzuschaffen. Aus dem so gereinigten, salzsauren Naphtazin wurde die Base mit Natronlauge in Freiheit gesetzt. Das auf diese Weise erhaltene Naphtazin ist jedoch durch einen, dasselbe verunreinigenden Körper eigentümlich grün gefärbt, und man ist auch hier genötigt, aus Benzol umzukrystallisieren.

Das salzsaure Salz

dieses Naphtazins, welches bei beiden Darstellungsweisen entsteht, erhält man am leichtesten rein durch längeres

Kochen von reinem Naphtazin mit Alkohol, der mit etwas Salzsäure versetzt ist.

Beim Stehenlassen in der Kälte unter Zusatz von etwas Äther fällt es in feinen, verfilzten, dunkelroten Nadeln aus, die in Wasser unlöslich, in Alkohol ziemlich schwer und mit dunkelroter Farbe löslich sind.

Eisensalz.

Durch Einschliessen von reinem Naphtazin mit absolutem Alkohol unter Zusatz von etwas alkoholischer Salzsäure und Eisenchloridlösung im zugeschmolzenem Rohr und Erhitzen auf 120—130° wurde ein Eisensalz in Form feiner, dunkelbrauner Nadeln erhalten, die in Wasser unlöslich, in Alkohol etwas löslich sind; beim Verkohlen auf dem Platinblech hinterblieb ein rotbrauner Rückstand, der in Salzsäure gelöst und mit gelbem Blutlaugensalz versetzt, die bekannte Eisenreaktion ergab.

Darstellung des α-β, β-β-Naphtazins.

Analog der Darstellungsweise des vorigen Naphtazins wurde ein Gemisch von 5 gr α-Nitroso-β-Naphtylamin, 10 gr β-Naphtylamin und 5 gr seines salzsauren Salzes auf dem Wasserbade erwärmt.

Nach dem Schmelzen der Masse, wobei indess keine heftige Reaktion beobachtet wurde, wurde noch zwei Stunden im Ölbade auf 120° erhitzt. Nach dem Versetzen mit Natronlauge wurde alsdann überschüssiges β-Naphtylamin wiederum mit Wasserdampf abgetrieben, und das so erhaltene Rohprodukt nach mehrmaligem Auskochen mit Alkohol im Extraktionsapparat mit Benzol umkrystallisiert.

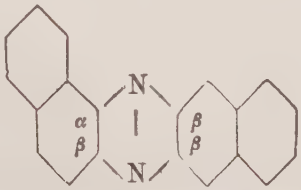
Man erhält so schöne, hell orangengelbe, wollige Nadeln, welche bei 296° schmelzen. Es löst sich in Benzol mit intensiv dunkelgrüner Fluorescenz und unterscheidet sich hierdurch wesentlich von den Naphtazinen, die Witt und Mathes erhalten: ersteres fluoresciert gelbgrün, letzteres blau. Von Eisessig wird es mit purpurvioletter Farbe, ohne Fluorescenz, von konzentrierter Schwefelsäure mit tief dunkelblauer

Farbe, die einen grünlichen Schimmer hat, aufgenommen und durch Wasserzusatz wieder ausgefällt. Auch in Alkohol ist es etwas, und zwar mit gelber Farbe, löslich. Es sublimiert schlecht unter Verkohlung.

I. 0,1621 gr Substanz gb. 0,5078 gr CO_2; 0,0753 gr H_2O.
II. 0,1788 gr „ „ 0,5577 gr CO_2; 0,0795 gr H_2O.

Berechnet für: $C_{20}H_{12}N_2$	Gefunden:
C 85,70%	I. 85,54%
	II. 85,11%
H 4,28%	I. 5,10%
	II. 4,33%.

Da das so erhaltene Naphtazin sich durchaus von denen unterscheidet, die Witt und Mathes erhalten und ihrer Konstitution nach festgelegt haben, so muss, da theoretisch, wie schon oben erwähnt, nur noch eines möglich ist, der Körper die Konstitution haben:



und als α-β, β-β-Naphtazin bezeichnet werden.

Auch hier wurde versucht, die Reaktion in alkoholischer Lösung vor sich gehen zu lassen. Die Ausbeute ist bedeutend besser, doch ist das so erhaltene Naphtazin stets eigentümlich rot gefärbt; man ist deshalb genötigt, wiederholt umzukrystallisieren.

Das bei beiden Darstellungsweisen entstehende

salzsaure Salz

erhält man am leichtesten rein durch Erhitzen von reinem Naphtazin mit Alkohol und etwas mehr als der nötigen Menge alkoholischer Salzsäure im zugeschmolzenen Rohre auf 120—130°.

Dunkelbraune Nadeln, die in Alkohol sehr schwer und mit dunkelroter Farbe, in Wasser aber unlöslich sind.

Bei einer mit dem Salze vorgenommenen Chlorbestimmung ergaben 0,2253 gr Substanz 0,0897 gr AgCl.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_{20}H_{12}N_2)HCl$	
11,21% Cl	11,03% Cl.

Das Eisensalz

konnte durch Einschliessen von Naphtazin im Rohr mit Eisenchlorid und Salzsäure unter Zusatz von Alkohol nicht erhalten werden, da es in Alkohol völlig unlöslich ist.

Man erhält es in Form dunkelvioletter Flocken, wenn man zu einer heissen Lösung des Naphtazins in viel Alkohol, alkoholische Salzsäure und etwas Eisenchloridlösung setzt.

Symmetrisches α-β-Naphtazin.

Da die beim Auskochen der Naphtazinschmelze mit Alkohol erhaltene Lösung eine intensiv blaue Fluorescenz zeigte und diese für das von Mathes[1]) aus dem Benzolazo-β-β-Dinaphtylamin erhaltene, symmetrische α-β-Naphtazin charakteristisch ist, so lag die Vermutung nahe, es habe sich in geringem Masse daneben gebildet. Um dasselbe abzuscheiden, wurde die heisse Lösung vorsichtig mit Wasser versetzt, bis ein Niederschlag entstand, der weiter zu reinigen versucht wurde. Allein alle Versuche, ein reines Material zu erhalten, scheiterten. Indes zeigte die so erhaltene Substanz auch in dieser Form in alkoholischer Lösung eine tief blaue, in Eisessig eine intensiv grüne Fluorescenz, Eigenschaften, welche das Mathes'sche Naphtazin so deutlich charakterisieren, dass es mit Sicherheit als solches erkannt werden kann.

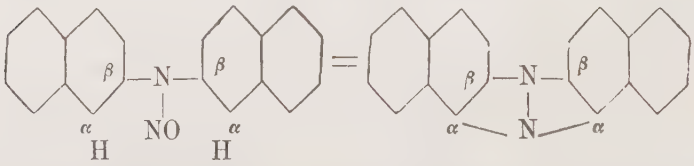
Doch gelang es, auf einem anderen Wege diesen Körper zu gewinnen. Wie oben erwähnt, hatten O. Fischer und E. Hepp[2]) durch Einwirkung von alkoholischer Salzsäure auf β-Phenylnaphtylnitrosamin ein Naphtophenazin erhalten.

Führt man diese Operation mit dem β-β-Dinaphtylnitrosamin aus, so war der Analogie mit anderen Nitrosaminen nach, zu erwarten, dass die Nitrosogruppe in den Kern, und zwar in Para-Stellung treten würde.

Allein, da bei einem von genannten Forschern bereits früher in dieser Richtung unternommenen Versuche[3]), das

1) P. Mathes, Ber. XXIII, 1333.
2) O. Fischer und E. Hepp, Ber. XX, 2473.
3) O. Fischer und E. Hepp, Ber. XX, 2475.

Paranitroso-Produkt des Kernes nicht erhalten werden konnte, sondern statt dessen eine weitergehende Zersetzung eintrat, so lag die Vermutung nahe, dass die Reaktion gleich noch einen Schritt weitergehen und sich unter Austritt von Wasser ein Naphtazin bilden würde:



$+ H_2O.$

welches dann das von Mathes erhaltene, symmetrische α-β-Naphtazin sein dürfte.

Symmetrisches α-β-Naphtazin aus β-β-Dinaphtylnitrosamin.

Die Überführung des β-β-Dinaphtylnitrosamins — erhalten durch Erhitzen von β-β-Dinaphtylamin und Amylnitrit in Benzollösung — in das Naphtazin stiess auf Schwierigkeiten.

Setzt man alkoholische Salzsäure zu einer heissen Lösung des Nitrosamins in Alkohol oder Benzol, so finden nur Spuren von Naphtazinbildung statt.

Kocht man die Lösung, oder erwärmt sie einige Zeit unter Zusatz von alkoholischer Salzsäure auf dem Wasserbade, so findet unter dem Auftreten roter Dämpfe ein weitergehender Zerfall des Nitrosamins, und in einer kalten Lösung findet gar keine Einwirkung statt.

Die Überführung gelingt indessen leicht, wenn man das Nitrosamin in möglichst wenig heissem Eisessig löst und eine Zeit lang auf dem Wasserbade auf 60—70° erwärmt. Die Flüssigkeit färbt sich nach kurzer Zeit tief dunkel und es tritt eine intensiv grüne Fluorescenz auf, das charakteristische Zeichen für die Anwesenheit dieses Naphtazins.

Die Lösung wurde, mit etwas Wasser versetzt, abgekühlt, und das ausgeschiedene, fast reine Naphtazin aus Benzol umkrystallisiert.

Man erhält es so in schönen, hellgelben Nädelchen, welche bei 242—243° schmelzen und alle Eigenschaften des von P. Mathes erhaltenen Körpers zeigen: sie lösen sich in Alkohol und Benzol mit intensiv blauer, in Eisessig mit grüner Fluorescenz und in konzentrierter Schwefelsäure dunkelblau mit rotem Schimmer.

Bei einer mit dem Körper vorgenommenen Stickstoffbestimmung ergaben

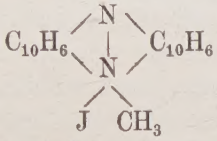
0,1602 gr Substanz 14,3 ccm. N bei 741 mm Barometerstand und 14,5° C.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{20}H_{12}N_2$	
10,02% N	10,20% N.

Einwirkung von Jodmethyl auf Naphtazine.

Durch Einwirkung von Jodmethyl auf Naptophenazin haben O. Fischer und Busch[1]) ein stark gefärbtes Jodmethylat erhalten, das lebhaft fluorescierende Salze bildet.

Da die Azine tertiäre Basen sind, so vermögen sie ein Molekül Jodmethyl zu addieren und Verbindungen zu bilden wie



Methylnaphtazoniumjodid; durch Austausch von Jod gegen Hydroxyl würde man alsdann zu Verbindungen kommen, die den Saffraninen analog sein dürften.

Die von O. Fischer und Busch erhaltene Verbindung erwies sich als das jodwassertoffsaure Salz des Methylnaphtophenazoniumhydroxydes, aus dem durch Alkalien die freie Base abgeschieden werden konnte.

Die von beiden Entdeckern ausgesprochene Vermutung, die übrigen Azine würden sich ähnlich verhalten, wurde für die Naphtazine durch den Versuch bestätigt.

Die erhaltenen Jodmethylate sind sämtlich schön krystallisierende Körper, die in alkoholischer Lösung lebhaft fluorescieren.

Die durch Alkalien oder feuchtes Silberoxyd aus ihnen in Freiheit gesetzten Methylnaphtazoniumhydroxyde sind blau oder rot gefärbte Körper, leicht und mit charakteristischer Fluorescenz löslich in Benzol, schwerer in Alkohol, und geben mit konzentrierter Schwefelsäure intensive Farbreaktionen.

Jodmethyl und das unsymmetrische α-β-Naphtazin.

Ein Teil Naphtazin wurde mit etwas mehr, als der berechneten Menge Jodmethyl und einigen Kubikzentimetern

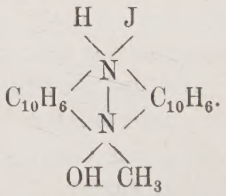
1) O. Fischer und Busch, Ber. XXIV, 2679.

Methylalkohol im zugeschmolzenen Rohre 6 Stunden lang auf 160—170° erhitzt.

Nach dem Erkalten wurde der Rohrinhalt mit Alkohol herausgespült und mehrere Male mit Äther gewaschen.

Das so erhaltene Jodmethylat bildet schöne, braune Nadeln, mit metallischem Schimmer, die in Äther und Benzol unlöslich sind. Von heissem Alkohol und Eisessig werden sie mit purpurroter Farbe und stark brauner Fluorescenz gelöst. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit kornblumenblauer Farbe. Es sublimiert unter Verkohlung in roten Dämpfen und sintert bei 267° zusammen, ohne zu schmelzen.

Eine mit dem Körper vorgenommene Jodbestimmung ergab die Addition von einem Molekül Jodmethyl in Form eines jodwasserstoffsauren Methylnaphtazoniumhydroxydes, entsprechend der Formel



0,2083 gr Substanz liefert 0,1113 gr AgJ.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_{20}H_{12}N_2\begin{matrix}CH_3\\OH\end{matrix})HJ$	
29,5% J	28,86%.

Um aus dem Jodmethylat die freie

Carbinolbase

zu gewinnen, wurde dasselbe anfangs in Alkohol gelöst und die Base mit alkoholischer Kalilauge in Freiheit gesetzt.

Da hierbei aber wegen der Schwerlöslichkeit des Jodmethylates nur geringe Mengen gewonnen werden konnten, wurde dasselbe mit frisch gefälltem feuchten Silberoxyd und etwas Alkohol, oder besser Benzol, unter Erwärmen verrieben, und die so erhaltene Masse noch wiederholt mit Benzol ausgezogen.

Nach dem Einengen der Benzollösung und Versetzen

mit Ligroin fällt die Base in Form eines dunkelroten, amorphen Niederschlages heraus.

Derselbe löst sich in Alkohol und Eisessig mit purpurroter Farbe und feurig brauner Fluorescenz. In Benzol geht er sehr leicht hinein; die Lösung ist dunkler, zeigt aber sonst dieselbe Fluorescenz. Von konzentrierter Schwefelsäure wird er mit tiefdunkelvioletter, fast schwarzer Farbe aufgenommen.

Die Base ist leicht zersetzlich, und stets trat bei der Behandlung mit Silberoxyd Rückbildung in das Naphtazin ein. Ein völlig reines Produkt konnte deshalb nicht erhalten werden. Das vorliegende schmolz bei 262°.

Jodmethyl und α-β, β-β-Naphtazin.

Dasselbe wurde, analog dem vorigen, durch Erhitzen mit Jodmethyl und etwas Methylalkohol im zugeschmolzenen Rohre auf 160—170° erhalten.

Es bildet schöne, braune Nadeln mit violettem Metallschimmer, ist in Äther und Benzol, gleich dem vorigen, unlöslich, geht aber in Alkohol und Eisessig, indess ohne bemerkenswerte Fluorescenz, hinein und wird von konzentrierter Schwefelsäure dunkelblau, mit einem Stich ins Grüne aufgenommen. Beim Verdünnen mit Wasser wird die Lösung violett, und die Base fällt in Flocken heraus. Es schmilzt bei 269°. Eine mit dem Körper vorgenommene Jodbestimmung stimmte auf das jodwasserstoffsaure Salz des Methylnaphtazoniumhydroxydes.

0,3086 gr Substanz ergab 0,1636 gr AgJ.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_{20}H_{12}N_2\langle^{CH_3}_{OH})HJ$	
29,05% J	28,64% J.

Durch Behandeln des Jodmethylats mit feuchtem Silberoxyd wurde auch hier die freie

Carbinolbase

erhalten. Sie bildet ein violettes Pulver, das in Benzol mit dunkelroter Farbe und dunkelblauer Fluorescenz leicht lös-

lich ist. Von Eisessig wird es dunkelviolettrot, von Alkohol dunkelrot mit schwach violetter Fluorescenz aufgenommen. Die Lösung in Eisessig zeigt bei starker Verdünnung grüne Fluorescenz, die in konzentrierter Schwefelsäure ist dunkelblau mit grünem Schimmer.

Sie ist noch leichter zersetzlich, als die vorige, und auch hier konnte kein analysenreines Produkt erhalten werden. Das vorliegende schmolz bei 207°.

Jodmethyl und symmetrisches α-β-Naphtazin.

Dasselbe wurde analog den beiden vorhergehenden erhalten und bildet schöne, hellbraune Nadeln, welche sich in Alkohol und Eisessig mit hellgelber Farbe und prachtvoll grasgrüner Fluorescenz lösen, die ganz verschieden ist von der des angewandten Naphtazins in letzterem Lösungsmittel. Von konzentrierter Schwefelsäure wird es mit tiefdunkelblauer Farbe aufgenommen. Es schmolz bei 234° und ergab bei einer Jodbestimmung Zahlen, die auf das jodwasserstoffsaure Methylnaphtazoniumhydroxyd stimmten.

0,2127 gr Substanz lieferten 0,1135 gr AgJ.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_{20}H_{12}N_2 \begin{matrix} CH_3 \\ OH \end{matrix})HJ$	
29,05% J	28,83% J.

Die Versuche, auch aus diesem Jodmethylat auf die oben angeführte Weise die freie

Carbinolbase

zu gewinnen, scheiterten an der Leichtzersetzlichkeit dieser Substanz. Es trat beim Zusammenbringen mit Silberoxyd stets Rückbildung in das Naphtazin ein.

Zum Schluss ist es mir eine angenehme Pflicht, Herrn Professor Dr. O. Fischer für die vielfache Unterstützung bei dieser Arbeit meinen besten Dank zu sagen.